

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PCT** WELTORGANISATION  
Internationale ANMELDUNG VERÖF-  
LICHUNG INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT



(51) Internationale Patentklassifikation 6 :

**B01J 29/04, C07D 301/12**

**A1**

WO 9602323A1

Veröffentlichungsdatum:

1. Februar 1996 (01.02.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02651

(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Juli 1995 (07.07.95)

(30) Prioritätsdaten:  
P 44 25 672.8 20. Juli 1994 (20.07.94) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE). LINGELBACH, Peter [DE/DE]; Kanalstrasse 81, D-67063 Ludwigshafen (DE). BASSLER, Peter [DE/DE]; Maria-Mandel-Strasse 18, D-68519 Viernheim (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Bergwaldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE). ELLER, Karsten [DE/DE]; Deutsche Strasse 19, D-67059 Ludwigshafen (DE). KOHL, Veronika [DE/DE]; Berliner Alle 18, D-64295 Darmstadt (DE). DEMBOWSKI, Jürgen [DE/DE]; Schillerstrasse 30, D-67307 Gölheim (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). FISCHER, Martin [DE/DE]; Elbinger Weg 1, D-67071 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.  
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: OXIDATION CATALYST, PROCESS FOR ITS PREPARATION AND OXIDATION PROCESS USING SAID OXIDATION CATALYST

(54) Bezeichnung: OXIDATIONSKATALYSATOR, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND OXIDATIONSVERFAHREN UNTER VERWENDUNG DES OXIDATIONSKATALYSATORS

(57) Abstract

The invention concerns a titanium or vanadium silicalite-based oxidation catalyst having a zeolite structure and containing between 0.01 and 20 wt % of one or a plurality of platinum metals from the group comprising ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum. The invention is characterized in that the platinum metals are each present in at least two different bond energy states and preferably do not contain any metal-to-metal bonds.

(57) Zusammenfassung

Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur und einem Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% an einem oder mehreren Platinmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, dadurch gekennzeichnet, daß die Platinmetalle jeweils in mindestens zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegen und vorzugsweise keine Metall-Metall-Bindungen aufweisen.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Letland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MT	Mali		

Oxidationskatalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und  
Oxidationsverfahren unter Verwendung des Oxidationskatalysators

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur und einem Gehalt an Platinmetallen, ein Verfahren zu  
10 seiner Herstellung sowie verschiedene Oxidationsverfahren unter Verwendung dieses Oxidationskatalysators.

Platinmetallhaltige Titansilikalite sind als Oxidationskatalysatoren bekannt. So wird in der Literaturstelle J.Chem. Soc.,  
15 Chem.Comm., 1992, S. 1446-1447 (1) die Hydroxylierung von Benzol und Hexan über palladiumhaltigen Titansilikaliten beschrieben. Die JP-OS 92/352771 (2) betrifft die Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff unter Verwendung eines palladiumhaltigen Titansilikalit-Katalysators.

20 Derartige aus dem Stand der Technik bekannte Oxidationskatalysatoren weisen jedoch Nachteile auf. Vielfach sind die Katalysatoren nur für einen eng begrenzten Anwendungszweck geeignet. Selektivität, Umsatz, Raum-Zeit-Ausbeute oder Lebensdauer  
25 sind auch noch oft verbesserungsbedürftige Parameter.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen universell verwendbaren, einfach herzustellenden und effizient wirkenden Oxidationskatalysator bereitzustellen, der die Nachteile des  
30 Standes der Technik nicht mehr aufweist.

Demgemäß wurde ein Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur mit einem Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% an einem oder mehreren Platinmetallen aus  
35 der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin gefunden, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß die Platinmetalle jeweils in mindestens zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegen.

40 Im Sinne der Erfindung ist es von entscheidender Bedeutung, daß der Oxidationskatalysator vor seinem Einsatz die Platinmetalle in der genannten speziellen Modifikation der Mischung aus verschiedenen Bindungsenergiezuständen enthält. Die verschiedenen Bindungsenergiezustände entsprechen formell verschiedenen Oxidationsstufen der Metalle. In einer bevorzugten Ausführungsform  
45

## 2

liegen zwei, drei, vier oder fünf verschiedene Bindungsenergiezustände vor.

Beim Vorliegen von zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen

5 kann dies beispielsweise eine Mischung aus Species der Oxidationsstufe 0 und +1, 0 und +2, 0 und +3 oder 0 und +4 sein. Die beiden Species liegen normalerweise im Verhältnis von 5:95 bis 95:5, insbesondere 10:90 bis 90:10 vor.

10 Beim Vorliegen von drei verschiedenen Bindungsenergiezuständen

kann dies beispielsweise eine Mischung aus Species der Oxidationsstufe 0, +1 und +2 oder 0, +2 und +3 oder 0, +2 und +4 oder 0, +1 und +3 oder 0, +1 und +4 oder 0, +3 und +4 sein. Die drei Species liegen normalerweise im Verhältnis von

15 (0,05-20):(0,05-20):1, insbesondere (0,1-10):(0,1-10):1 vor.

Es können weiterhin auch Mischungen aus vier oder mehr verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen, beispielsweise aus 0, +1,

+2 und +3 oder 0, +1, +2 und +4 oder 0, +2, +3 und +4 oder 0, +1,

20 +3 und +4 oder 0, +1, +2, +3 und +4. Die Species liegen hierbei in ähnlichen Gewichtsverhältnissen zueinander wie bei den Mischungen aus 2 oder 3 verschiedenen Oxidationsstufen vor.

Unter den Platinmetallen wird Palladium bevorzugt. In einer be-

25 sonders bevorzugten Ausführungsform liegt das Palladium in zwei oder drei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vor.

Die Bindungsenergiezustände an der Oberfläche des Katalysators können am einfachsten durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie

30 (XPS) charakterisiert werden. So liegen bei einer typischen Mischung von drei Palladiumspecies die entsprechenden Werte für die Energien des Pd-3d<sub>5/2</sub>-Zustandes bei 335,0-335,4 eV, 336-336,6 eV und 337,1-337,9 eV, was formell den Oxidationsstufen Pd<sup>0</sup>, Pd<sup>1+</sup> und Pd<sup>2+</sup> entspricht.

35

Bei den erfindungsgemäßen Oxidationskatalysatoren ist es besonders vorteilhaft, die Platinmetalle derart aufzubringen, daß keine Metall-Metall-Bindungen wirksam werden und Metall-Zeolith-Bindungen überwiegen. Insbesondere aus Untersuchungen der Rönt-

40 genfeinstruktur (EXAFS) geht hervor, daß es beim Vorliegen von Palladium wesentlich ist, daß nahezu ausschließlich Palladium-Sauerstoff-Bindungsabstände von  $2,02 \pm 0,02$  Å auftreten und Palladium-Palladium-Abstände wie bei ausgedehntem Palladium-Metall oder Palladium-Agglomeraten von  $2,74 \pm 0,02$  Å sowie Palladium-Palladium-Abstände von  $3,04 \pm 0,02$  Å wie in  
45 Palladium(II)-oxid vermieden werden.

## 3

Die Basis für den erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator bilden bekannte Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur, vorzugsweise mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworths, 2nd Ed., 1987, beschrieben. Denkbar sind weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ZSM-48, Ferrierit oder  $\beta$ -Zeolith.

10

Im erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator kann das Titan des Silikalits teilweise oder vollständig durch Vanadium ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium liegt in der Regel im

15 Bereich von 0,01:1 bis 0,1:1.

Der Gehalt an den genannten Platinmetallen im erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator beträgt 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Oxidationskatalysators.

Außer mit den genannten Platinmetallen kann der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator noch zusätzlich mit einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Rhenium, Silber und Gold modifiziert sein. Diese Elemente sind dann üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Oxidationskatalysators, enthalten.

Der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator wird zweckmäßigerweise durch Imprägnieren oder Umsetzen von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur mit Salzlösungen, Chelatkomplexen oder Carbonylkomplexen der Platinmetalle hergestellt, wobei diese Herstellweise dadurch gekennzeichnet ist, daß man im Anschluß an die Imprägnierung bzw. Umsetzung durch geeignete reduzierende oder oxidierende Bedingungen die erforderliche Verteilung der Bindungsenergiezustände der Platinmetalle einstellt.

So kann das Aufbringen der Platinmetalle beispielsweise durch Imprägnieren mit einer Platinmetallsalzlösung, insbesondere in der Oxidationsstufe +2 bis +4, aus rein wäßriger, rein alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Mischung bei Temperaturen von 20 bis 90°C, insbesondere 30 bis 55°C, erfolgen. Als Salze können dabei z.B. die entsprechenden Chloride, Acetate oder deren Tetramin-Komplexe eingesetzt werden, im Fall von Palladium sollen hier Palladium(II)-chlorid, Palladium(II)-acetat und der

die Menge der Metallsalze so zu wählen, daß auf dem resultierenden Oxidationskatalysator Konzentrationen von 0,01 bis 20 Gew.-% an Platinmetall erzielt werden.

- 5 Ebenso kommt hier die Umsetzung mit entsprechenden Chelatkomplexen der Platinmetalle in unpolaren Lösungsmitteln in Betracht, etwa mit Acetylacetonaten, Acetonylacetonaten oder Phosphinkomplexen.
- 10 Auch das Aufbringen in Form von entsprechenden Carbonylkomplexen der Platinmetalle ist möglich. Hierbei arbeitet man zweckmäßigerweise in der Gasphase unter erhöhtem Druck oder imprägniert mit diesen Carbonylkomplexen in überkritischen Lösungsmitteln wie CO<sub>2</sub>.
- 15 Nach gegebenenfalls erforderlicher Trocknung und/oder gegebenenfalls einem Brennschritt der so erhaltenen Katalysatorvorstufe wird die Verteilung der Bindungsenergiezustände vorzugsweise durch partielle Reduktion vorliegender höherer Oxidationsstufen der Platinmetalle, insbesondere durch Hydrierung in einer Wasser-
- 20 stoffatmosphäre, eingestellt. Liegen die Platinmetalle bereits in der Oxidationsstufe 0 vor, so beim Aufbringen als Carbonylkomplexe, muß partiell oxidiert werden.

- In einer bevorzugten Ausführungsform wird der erfindungsgemäße
- 25 Oxidationskatalysator mit Salzlösungen der Platinmetalle in der Oxidationsstufe +2 bis +4 imprägniert und anschließend der getrocknete Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre hydriert, wobei diese Herstellweise dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Hydrierung bei Temperaturen von 20 bis 120°C, insbesondere 25 bis
- 30 100°C, vor allem 30 bis 70°C, durchführt.

- Wird bei dieser partiellen Reduktion durch Hydrierung in einer Wasserstoffatmosphäre die Temperatur zu hoch gewählt, liegen die Platinmetalle nahezu ausschließlich in der Oxidationsstufe 0,
- 35 d.h. als Metalle, und in Form größerer Agglomerate vor, was im mikroskopischen Bild am Auftreten von Metall-Clustern mit Größen über 1,0 nm erkennbar ist.

- Die vorgenannten Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-
- 40 Struktur, insbesondere hierbei solche mit MFI-Pentasil-Zeolith-Struktur, werden in der Regel hergestellt, indem man eine Synthesegel, bestehend aus Wasser, einer Titan- bzw. Vanadiumquelle und Siliciumdioxid in geeigneter Weise unter Zusatz von organischen stickstoffhaltigen Verbindungen ("Schablonen-
- 45 bindungen") unter hydrothermalen Bedingungen und gegebenenfalls unter Zusatz von Ammoniak, Alkali oder Fluorid als Minerali-

## 5

Verbindungen kommen beispielsweise 1,6-Diaminohexan oder Salze oder das freie Hydroxid von Tetraalkylammonium, speziell von Tetrapropylammonium, in Betracht.

- 5 Bei der Herstellung der Titan- bzw. Vanadiumsilikalite muß eine Verunreinigung mit größeren Mengen an Alkali- oder Erdalkali-metallverbindungen vermieden werden; Alkaligehalte (insbesondere an Natrium oder Kalium) <100 ppm sind erstrebenswert, um später einen ausreichend aktiven Oxidationskatalysator zu erhalten.
- 10 Die Kristallisation der phasenreinen Struktur des Titan- bzw. Vanadiumsilikalits erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 140-190°C, insbesondere 160-180°C, innerhalb einer Zeitdauer von 2 bis 7 Tagen, wobei bereits nach ca. 4 Tagen gut kristallines
- 15 Produkt erhalten wird. Durch starkes Rühren und einen hohen pH-Wert von 12-14 während der Kristallisation kann die Synthesedauer einerseits und die Kristallitgröße andererseits deutlich verringert werden.
- 20 Von Vorteil sind beispielsweise Primärkristallite von 0,05 bis 0,5 µm, insbesondere aber solche mit Größen von weniger als 0,2 µm im mittleren Partikeldurchmesser.
- Nach der Kristallisation kann der Titan- bzw. Vanadiumsilikalit
- 25 nach an sich bekannten Methoden abfiltriert, gewaschen und bei 100-120°C getrocknet werden.
- Zur Entfernung der in den Poren noch vorliegenden Amin- oder Tetraalkylammoniumverbindungen kann das Material noch einer
- 30 thermischen Behandlung an Luft oder unter Stickstoff unterzogen werden. Dabei ist es vorteilhaft, das Abbrennen des Templates unter Bedingungen vorzunehmen, die den Temperaturanstieg auf Werte <550°C begrenzen.
- 35 Zur Modifizierung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators können außer den schon genannten Zusätzen von Platinmetallen und sonstigen Elementen die nach dem derzeitigen Stand der Technik bekannten Methoden der Verformung unter Zuhilfenahme eines Binders, des Ionenaustausches und der Oberflächenmodifizierung,
- 40 beispielsweise über chemical vapor deposition (CVD) oder chemische Derivatisierung wie etwa Silylierung, zum Einsatz gelangen.

Das Vorliegen der für eine Oxidationsreaktion benötigten Katalysatorfunktionen kann durch IR-Spektroskopie geprüft werden: bei

45 550 cm<sup>-1</sup> und bei 960 cm<sup>-1</sup> treten signifikante Banden auf, die das



Vorliegen der erwünschten Festkörper-Kristallinität sowie der benötigten Oxidationsaktivität anzeigen.

Der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator kann bei einer Reihe von Oxidationsreaktionen mit guter Wirkung eingesetzt werden. Von besonderem Interesse sind hier die Epoxidierung von Olefinen und die Herstellung von Wasserstoffperoxid.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Olefine heterogenkatalytisch unter Verwendung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators umsetzt.

Abhängig vom umzusetzenden Olefin kann die erfindungsgemäße Epoxidierung in flüssiger Phase, in der Gasphase oder auch in überkritischer Phase durchgeführt werden. Dabei wird der Katalysator bei Flüssigkeiten vorzugsweise als Suspension eingesetzt, während bei Gasphasen- oder überkritischer Fahrweise eine Festbettanordnung von Vorteil ist.

Wird die Epoxidierung in flüssiger Phase vorgenommen, arbeitet man vorteilhafterweise bei einem Druck von 1 bis 10 bar und in einer Suspensionsfahrweise in Gegenwart von Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel eignen sich Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, isopropanol oder tert.-Butanol oder Mischungen hieraus und insbesondere Wasser. Man kann auch Mischungen der genannten Alkohole mit Wasser einsetzen. In bestimmten Fällen bewirkt die Verwendung von Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmittelsystemen eine deutliche Selektivitätssteigerung des gewünschten Epoxids gegenüber den reinen Alkoholen als Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäße Epoxidierung wird in der Regel bei Temperaturen von -5 bis 70°C, insbesondere 20 bis 50°C, vorgenommen. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff kann üblicherweise im Bereich  $H_2:O_2 = 1:10$  bis 1:1 variiert werden und ist besonders günstig bei 1:2,5 bis 1:1. Das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Olefin liegt in der Regel bei 1:1 bis 1:3, vorzugsweise 1:1,5 bis 1:1,7. Als Trägergas kann ein beliebiges Inertgas zugefahren werden, insbesondere eignet sich Stickstoff.

Das eingesetzte Olefin kann eine beliebige organische Verbindung sein, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält. Sie kann aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, sie kann aus einer linearen oder einer verzweigten Struktur bestehen. Vorzugsweise enthält das Olefin 2

bindung kann vorhanden sein, so etwa in Dienen oder Trienen. Das Olefin kann zusätzlich funktionelle Gruppen wie Halogenatome, Carboxylgruppen, Carbonesterfunktionen, Hydroxylgruppen, Etherbrücken, Sulfidbrücken, Carbonylfunktionen, Cyanogruppen, Nitrogruppen oder Aminogruppen enthalten.

Typische Beispiele für derartige Olefine sind Ethylen, Propen, 1-Buten, cis- und trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Pentene, Isopren, Hexene, Octene, Nonene, Decene, Undecene, Dodecene, Cyclopenten, Cyclohexen, Dicyclopentadien, Methylen cyclopropan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Allylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Allylalkohol, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ester und Glyceride derartiger ungesättigter Fettsäuren, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Divinylbenzol, Inden und Stilben. Auch Mischungen der genannten Olefine können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren epoxidiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in besonderem Maße für die Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung heterogenkatalytisch unter Verwendung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators durchführt.

Wie bei der erfindungsgemäßen Epoxidierung kann man auch hier in flüssiger Phase in Suspensionsfahrweise oder in der Gasphase oder in überkritischer Phase mit einer Festbettanordnung arbeiten. Bezüglich der Temperatur und mitzuverwendender Lösungsmittel gilt ebenfalls das dort Gesagte. Der Druck kann in einem tränergashaltigen System bis zu 100 bar betragen. Das molare Verhältnis von  $H_2:O_2$  liegt üblicherweise bei 1:15 bis 1:1, insbesondere 1:10 bis 1:1.

Eine Regenerierung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators ist ebenfalls in einfacher Weise möglich. Desaktivierte Katalysatoren können durch kontrolliertes Abbrennen von Kohlenstoffbelegungen im Temperaturbereich von 350 bis 650°C und nachfolgende Reduktion mit beispielsweise Wasserstoff wieder in eine aktive Form zurückgeführt werden.

Bei geringer Belegung kann der Katalysator auch durch einen einfachen Waschprozeß wieder regeneriert werden. Je nach Bedarf kann der Waschvorgang im neutralen, sauren oder basischen pH-Bereich

mineralsauren Wasserstoffperoxidlösung die Katalysatoraktivität wieder regeneriert werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher beschreiben, ohne daß jedoch dadurch eine Einschränkung zu stehen wäre.

#### Beispiel 1

10 Dieses Beispiel beschreibt die Kristallisation eines Titansilikalits.

Dazu wurden in einem Vierhalskolben (2 l Inhalt) 455 g Tetraethylorthosilikat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb  
15 von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren (250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Mischung. Abschließend versetzte man mit 800 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkaligehalt < 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90°C  
20 bis 100°C wurde das durch Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 450 g) abdestilliert. Man füllte mit 1,5 l deionisiertem Wasser auf und gab das mittlerweile leicht opaque Sol in einen 2,5 l-fassenden Rührautoklaven. Mit einer Heizrate von 3°C/min wurde der verschlossene Autoklav (Ankerrührer, 200 U/min) auf  
25 eine Reaktionstemperatur von 175°C gebracht. Nach 92 Stunden wurde die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutralgewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110°C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage 149 g). Abschließend wurde unter  
30 Luft bei 500°C in 5 Stunden das im Zeolithen noch vorhandene Templat abgebrannt (Kalzinierungsverlust: 14 Gew.-%).

Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Restgehalt an Alkali (Kalium) unterhalb von <0,01 Gew.-%. Die Ausbeute (auf eingesetztes SiO<sub>2</sub> gerechnet) betrug 97 %. Die Kristallitgröße lag bei ca.  
35 0,1 - 0,15 µm und das Produkt zeigte im IR typische Banden bei 960 cm<sup>-1</sup> und 550 cm<sup>-1</sup>.

#### 40 Beispiel 2

Zur Imprägnierung mit Palladium wurde zunächst mit 0,515 g Palladium(II)-chlorid und 120 g Ammoniaklösung (25 Gew.-% in Wasser) unter Rühren bei Raumtemperatur eine fleischfarbene  
45 Lösung hergestellt. In einem Rundkolben wurden 60 g des frisch hergestellten Titansilikalits aus Beispiel 1 in 130 g deioni-

## 9

bereiteten Pd-Tetraminchloro-Komplexlösung und rührte für den Verlauf einer Stunde im Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur unter Normaldruck. Abschließend wurde die Suspension bei 90 - 100°C unter Vakuum (5 mbar) eingedampft. Das weiße Produkt 5 wurde direkt zur Reduktion weiterverwendet.

In einem Labordrehrohrofen (Quarzglas, Durchmesser 5 cm, Länge in der Heizzone 20 cm) wurden 20 g des Pd-imprägnierten Produktes innerhalb von 90 Min bei einer Temperatur von 50°C mit einer Gas- 10 Mischung aus 20 l/h Stickstoff und 1 l/h Wasserstoff bei einer Drehzahl des Ofens von 50 U/min reduziert.

Das fertige Produkt war von heller Farbe und zeigte mittels transmissionselektronenmikroskopischer (TEM)-Analyse keine 15 metallischen Palladium-Cluster mit Größen über 1,0 nm. Der Palladiumgehalt wurde naßchemisch zu 0,49 Gew.-% bestimmt. Mittels XPS fand man die drei vorn genannten Bindungsenergiezustände des Pd-3d<sub>5/2</sub>-Photoelektrons (formell entsprechend den Oxidationsstufen +2, +1 und 0).

20 EXAFS-Messungen an dieser Probe zeigten ein Signal für Pd-O- oder Pd-N-Bindungsabstände von  $2,02 \pm 0,02$  Å. Pd-Pd-Bindungsabstände von  $2,74 \pm 0,02$  Å oder  $3,04 \pm 0,02$  Å wurden nicht beobachtet.

## 25 Beispiel 3

Mit dem Katalysator aus Beispiel 2 wurde in einer Druck-Apparatur unter Explosionsschutz die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid in Suspensionsfahrweise bei 25 - 30°C 30 untersucht.

Dazu wurden in den Druckreaktor 0,1 g Katalysator in 10 ml tert. Butanol als Lösungsmittel suspendiert und bei Raumtemperatur mit 0,1 l/min Wasserstoff für die Dauer von 30 min behandelt. Danach 35 wurden auf den Reaktor 40 bar Stickstoff aufgepreßt und druckgeregelt 10 ml/min Wasserstoff sowie 100 ml/min Sauerstoff für die Dauer von 4,5 Stunden eindosiert. Aus der Gesamtmenge von 0,132 Mol Wasserstoff und 1,32 Mol Sauerstoff wurden nach Entspannen im Reaktionsaustrag 0,281 Gew.-% Wasserstoffperoxid 40 mittels Jodometrie titrimetisch nachgewiesen.

Bei der Wiederholung des Versuches in deionisiertem Wasser als Lösungsmittel entstanden aus 0,129 Mol Wasserstoff und 1,29 Mol Sauerstoff insgesamt 0,196 Gew.-% Wasserstoffperoxid.

## 10

Wurde Methanol als Lösungsmittel eingesetzt, bildete sich aus 0,129 Mol Wasserstoff und 1,29 Mol Sauerstoff, 0,382 Gew.-% Wasserstoffperoxid im Reaktionsaustrag.

## 5 Beispiel 4

Dieses Beispiel erläutert die einstufige Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff an dem nach Beispiel 1 und 2 hergestellten Katalysator mit tert.-Butanol als 10 Lösungsmittel.

In einem Glasdruckreaktor wurden in 60 ml tert.-Butanol als Lösungsmittel 1 g Katalysator aus Beispiel 2 unter Rühren suspendiert und für die Dauer von 30 Minuten mit 0,45 l/h Wasserstoff 15 begast. Bei 45°C und einem Druck von 1 bar wurde sodann ein Gasgemisch aus 4 ml/h Propen, 0,45 l/h Wasserstoff, 0,45 l/h Sauerstoff und 1,5 l/h Stickstoff eingeleitet.

Aus gaschromatographischer Analyse fand man nach 5 Stunden einen 20 Umsatz an Propen von 0,6 % mit einer Selektivität zu Propan von 90,4 % und zu Propylenoxid von 9,4 %.

## Beispiel 5

25 Dieses Beispiel erläutert die einstufige Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff an dem nach Beispiel 1 und 2 hergestellten Katalysator mit Methanol als Lösungsmittel.

30 In einem Glasdruckreaktor wurden in 60 ml Methanol als Lösungsmittel 1 g Katalysator aus Beispiel 2 unter Rühren suspendiert und für die Dauer von 30 min mit Wasserstoff 0,45 l/h begast. Bei 22°C und einem Druck von 1 bar wurde sodann ein Gasgemisch aus 4 ml/h Propen, 0,9 l/h Wasserstoff, 0,9 l/h Sauerstoff und 3 l/h 35 Stickstoff eingeleitet.

Aus gaschromatographischer Analyse fand man nach 17 Stunden einen Umsatz an Propen von 1,8 % mit einer Selektivität zu Propan von 94,7 % und zu Propylenoxid von 5,2 %.

40

## Beispiel 6

Dieses Beispiel erläutert die einstufige Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff an dem nach 45 Beispiel 1 und 2 hergestellten Katalysator mit Wasser als Lösungsmittel.

## 11

In einem Glasdruckreaktor wurden in 60 ml deionisiertem Wasser als Lösungsmittel 1 g Katalysator aus Beispiel 2 unter Rühren suspendiert und für die Dauer von 30 Min mit Wasserstoff 0,45 l/h begast. Bei 50°C und einem Druck von 1 bar wurde sodann ein Gasgemisch aus 4 ml/l Propen, 0,90 l/h Wasserstoff, 0,90 l/h Sauerstoff und 3 l/h Stickstoff eingeleitet.

Aus gaschromatographischer Analyse fand man nach 3 Stunden einen Umsatz an Propen von 1,4 % mit einer Selektivität zu Propan von 5,9 % und zu Propylenoxid von 94,0 %, nach 5 Stunden einen Umsatz an Propen von 1,8 % mit Selektivität zu Propylenoxid von 92,3 % und nach 20 Stunden einen Umsatz an Propen von 1,1 % mit Selektivität zum Propylenoxid von 91,1 %.

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadium-  
silikaliten mit Zeolith-Struktur und einem Gehalt von 0,01  
bis 20 Gew.-% an einem oder mehreren Platinmetallen aus der  
Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und  
Platin, dadurch gekennzeichnet, daß die Platinmetalle jeweils  
in mindestens zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen  
vorliegen.
2. Oxidationskatalysator nach Anspruch 1 mit einem Gehalt von  
0,01 bis 20 Gew.-% Palladium, dadurch gekennzeichnet, daß das  
Palladium in zwei oder drei verschiedenen Bindungsenergiezu-  
ständen vorliegt.
3. Oxidationskatalysator nach Anspruch 1 oder 2 mit einem zu-  
sätzlichen Gehalt an einem oder mehreren Elementen aus der  
Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Rhenium, Silber und Gold.
4. Oxidationskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3 mit einem  
molaren Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus  
Silicium plus Titan und/oder Vanadium von 0,01:1 bis 0,1:1.
5. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationskatalysators gemäß  
den Ansprüchen 1 bis 4 durch Imprägnieren oder Umsetzen von  
Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur mit  
Salzlösungen, Chelatkomplexen oder Carbonylkomplexen der  
Platinmetalle, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an  
die Imprägnierung bzw. Umsetzung durch geeignete reduzierende  
oder oxidierende Bedingungen die erforderliche Verteilung der  
Bindungsenergiezustände der Platinmetalle einstellt.
6. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationskatalysators nach  
Anspruch 5 durch Imprägnieren mit Salzlösungen der Platin-  
metalle in der Oxidationsstufe +2 bis +4 und anschließende  
Hydrierung des getrockneten Katalysators in einer Wasser-  
stoffatmosphäre, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrie-  
rung bei Temperaturen von 20 bis 120°C durchführt.
7. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasser-  
stoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die  
Olefine heterogenkatalytisch unter Verwendung eines Oxi-  
dationskatalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 umsetzt.

## 13

8. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Wasser durchführt.
- 5 9. Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid nach Anspruch 7 oder 8.
10. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung heterogenkatalytisch unter Verwendung eines Oxidationskatalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 durchführt.
- 10

15

20

25

30

35

40

45



Oxidationskatalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und  
Oxidationsverfahren unter Verwendung des Oxidationskatalysators

## 5 Zusammenfassung

Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsili-  
kaliten mit Zeolith-Struktur und einem Gehalt von 0,01 bis  
20 Gew.-% an einem oder mehreren Platinmetallen aus der Gruppe  
10 Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, da-  
durch gekennzeichnet, daß die Platinmetalle jeweils in mindestens  
zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegen und vor-  
zugsweise keine Metall-Metall-Bindungen aufweisen.

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.  
PCT/EP 95/02651

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 B01J29/04 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 B01J C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 469 662 (ENIRICERCH SPA ; SNAM PROGETTI (IT)) 5 February 1992 see claims 1,3-5	1,2,4
Y	---	7-10
A	EP,A,0 325 053 (MOBIL OIL CORP) 26 July 1989	
A	EP,A,0 326 759 (MOBIL OIL CORP) 9 August 1989	
A	WO,A,87 02910 (USS ENG & CONSULT) 21 May 1987	
A	EP,A,0 190 609 (ENICHEM SINTESI) 13 August 1986	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 November 1995

Date of mailing of the international search report

29.11.95

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 7200 HV Rijswijk

Authorized officer

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.

PCT/EP 95/02651

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>EP,A,0 230 949 (ENIRICERCHE SPA ; ENICHEM  SINTESI (IT)) 5 August 1987  see example 3  -----</p>	7-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 95/02651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0469662	05-02-92	IT-B- 1243772	28-06-94
		AT-T- 128111	15-10-95
		DE-D- 69113163	26-10-95
		JP-A- 4288029	13-10-92
		US-A- 5409876	25-04-95
		US-A- 5235111	10-08-93
EP-A-0325053	26-07-89	US-A- 4827068	02-05-89
		AU-B- 2746288	29-06-89
		JP-A- 2006323	10-01-90
EP-A-0326759	09-08-89	US-A- 4828812	09-05-89
		AU-B- 2741088	29-06-89
		JP-A- 2004455	09-01-90
WO-A-8702910	21-05-87	US-A- 4711869	08-12-87
		CA-A- 1279633	29-01-91
		EP-A, B 0246272	25-11-87
		JP-C- 1834226	29-03-94
		JP-A- 62114656	26-05-87
		US-A- 4814531	21-03-89
EP-A-0190609	13-08-86	CA-A- 1265810	13-02-90
		JP-A- 61183275	15-08-86
EP-A-0230949	05-08-87	DE-A- 3780476	27-08-92
		JP-A- 62185081	13-08-87
		US-A- 4824976	25-04-89
		US-A- 4937216	26-06-90

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 95/02651

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 B01J29/04 C07D301/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 B01J C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 469 662 (ENIRICERCH SPA ; SNAM PROGETTI (IT)) 5. Februar 1992 siehe Ansprüche 1,3-5	1,2,4
Y	---	7-10
A	EP,A,0 325 053 (MOBIL OIL CORP) 26. Juli 1989	
A	EP,A,0 326 759 (MOBIL OIL CORP) 9. August 1989	
A	WO,A,87 02910 (USS ENG & CONSULT) 21. Mai 1987	
A	EP,A,0 190 609 (ENICHEM SINTESI) 13. August 1986	
	---	
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. November 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29.11.95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2000 LEEUWEN

Bevollmächtigter Bediensteter

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02651

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>EP,A,0 230 949 (ENIRICERCHÉ SPA ; ENICHEM SINTESI (IT)) 5. August 1987 siehe Beispiel 3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	7-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02651

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0469662	05-02-92	IT-B- 1243772	28-06-94
		AT-T- 128111	15-10-95
		DE-D- 69113163	26-10-95
		JP-A- 4288029	13-10-92
		US-A- 5409876	25-04-95
		US-A- 5235111	10-08-93
EP-A-0325053	26-07-89	US-A- 4827068	02-05-89
		AU-B- 2746288	29-06-89
		JP-A- 2006323	10-01-90
EP-A-0326759	09-08-89	US-A- 4828812	09-05-89
		AU-B- 2741088	29-06-89
		JP-A- 2004455	09-01-90
WO-A-8702910	21-05-87	US-A- 4711869	08-12-87
		CA-A- 1279633	29-01-91
		EP-A, B 0246272	25-11-87
		JP-C- 1834226	29-03-94
		JP-A- 62114656	26-05-87
		US-A- 4814531	21-03-89
EP-A-0190609	13-08-86	CA-A- 1265810	13-02-90
		JP-A- 61183275	15-08-86
EP-A-0230949	05-08-87	DE-A- 3780476	27-08-92
		JP-A- 62185081	13-08-87
		US-A- 4824976	25-04-89
		US-A- 4937216	26-06-90